

Abstract of Japanese Patent Publication

Patent Publication No. 58-2222

Publication date : January 14, 1983

Patent Application No. 54-103062

Application date : August 13, 1979

Patent Laid-Open No. 56-26839

Laid-Open date : March 16, 1981

Inventor(s) : Makoto Komatsu, et al

Applicant : Mitsubishi Gas Chemical Co, Inc.

Title of the Invention : Process for producing aromatic polycarboxylic acid.

(Names of individuals and corporation have been translated phonetically)

Claim 1 : A process for producing trimellitic acid or pyromellitic acid which comprises oxidizing 2,4-dimethylbenzaldehyde or 2,4,5-trimethylbenzaldehyde with molecular oxygen in water solvent, wherein a reaction is performed while maintaining an oxygen concentration in an exhaust gas in an outlet of a reactor to at least 3% in the presence of a metal selected from the group consisting of manganese and cerium and a bromine compound as a catalyst.

⑫特許公報(B2) 昭58-2222

⑬Int.Cl.³
C 07 C 63/307
51/255
63/313

識別記号 庁内整理番号
6526-4H
6526-4H
6526-4H

⑭公告 昭和58年(1983)1月14日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

⑮芳香族ポリカルボン酸の製造法

⑯特 願 昭54-103062
⑰出 願 昭54(1979)8月13日
⑱公 開 昭56-26839
⑲昭56(1981)3月16日
⑳発明者 小松真
倉敷市安江110-9
㉑発明者 田中徹
倉敷市福井400-50
㉒発明者 藤田英明
倉敷市中島1987
㉓出願人 三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番
2号
㉔引用文献
特公 昭49-10946 (JP,B1)
特開 昭53-92726 (JP,A)

㉕特許請求の範囲

1 2・4-ジメチルベンズアルデヒド又は2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドを水溶媒中分子状酸素で酸化するに際し、マンガン及びセリウムより選ばれた金属及び臭素化合物を触媒として使用し、且つ反応器出口排ガス中の酸素濃度を3%以上に維持しつゝ反応させることを特徴とするトリメリット酸又はピロメリット酸の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は2・4-ジメチルベンズアルデヒド又は2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドからトリメリット酸又はピロメリット酸を製造する方法に関する。

トリメリット酸は高級可塑剤、あるいはポリエスチルの原料として広く用いられており、またピロメリット酸は特殊可塑剤、ポリアミド、イミドの原料として用いられている。

従来、芳香族ポリカルボン酸の製造法としてト

リメリット酸はブソイドクメンをコバルトマングン-臭素系の触媒を用い酢酸溶媒中で空気酸化、あるいは硝酸酸化して製造する方法が知られている。又ピロメリット酸はデュレン、トリメチルイソプロピルベンゼン等の気相空気酸化あるいは硝酸酸化により製造する方法が知られている。

このうち、硝酸酸化法は他の酸化法、例えば空気酸化法にくらべて収率が高いと言う特長を有するが、酸化剤が硝酸であるので芳香族ポリカルボン酸を安価に製造するのに障害となるのは明らかである。

一方ブソイドクメンを空気酸化する方法は、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸の製造技術をブソイドクメンの酸化に応用したものであるが、テレフタル酸の生成反応は比較的容易に、すなわち比較的低濃度の触媒及び促進剤を用いて、連続的に、かつ完全混合槽型反応器一基を用いるのみで、ほど定量的に反応が完結するにくらべて、ブソイドクメンの酸化は容易に進行せず、従

来より種々の工夫がなされている。例えば、特公昭45-23732号に於ては、酸化反応を2段階に分割して行ない、かつ夫々の段階で触媒成分を変えるという複雑な酸化法が提案されている。

又、特開昭46-7173号でも、2段あるいは3段法が提案されている。これらの既存技術では、完全混合槽型反応器一基の反応では、ブソイドクメンを50モル%以上の高収率を得ることは困難であることを示している。又同様の方法でデュレンを液相空気酸化する方法はブソイドクメンの場合より一層困難で実際的でないとされ、一般にはデュレンの気相酸化が行なわれている。しかし原料のデュレンは純粋に入手するのは困難で、従つて価格は高い上に、気相酸化の場合送入原料の50モル%以上は完全燃焼し、目的物のピロメリット酸には原料デュレンの高々50モル%が転化するにすぎない。

本発明者らはピロメリット酸、トリメリット酸

などの芳香族ポリカルボン酸を安価に製造する方法を種々検討した結果、原料として2・4-ジメチルベンズアルデヒド又は2・4・5-トリメチルベンズアルデヒド又は芳香族カルボン酸を使用し、且つ一定の反応条件で液相空気酸化を行なうことにより、トリメリット酸又はピロメリット酸の収率が飛躍的に向上することを見出し本発明を完成した。

即ち本発明は2・4-ジメチルベンズアルデヒド又は2・4・5-トリメチルベンズアルデヒド又はポリアルキル置換芳香族カルボン酸を水溶媒中分子状酸素で酸化するに際し、マンガン及びセリウムより選ばれた金属及び臭素化合物を触媒として使用し、且つ反応器出口排ガス中の酸素濃度を3%以上に維持しつゝ反応させることを特徴とするトリメリット酸又はピロメリット酸の製造法である。

本発明において酸化反応の原料として用いる2・4-ジメチルベンズアルデヒド又は2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドはメタキシレン又はブソイドキニメンをHF-BF₃触媒存在下酸化炭素と反応させることによつて異性体の副生もなくほぼ定量的に合成することが出来る。

本発明反応の触媒としては上記に記載した如くマンガン、又はセリウムが用いられる。一部の金属は臭素イオンと強く結合するためか触媒として使用することは出来ない。これらの金属にはパラジウム、ルテニウム、ビスマス、ニオブ、タリウム、テルル、バナジンなどがある。

臭素化合物としては反応中に臭素イオンを生成するものなら何でも良く、例えば臭化水素、臭化アンモニウム、臭化ナトリウム、あるいはアルキル臭化物などの有機臭素化合物が用いられる。

触媒の作用効果については芳香族ジカルボン酸の場合と大きく異なる。たとえばp-トルアルデヒドからテレフタル酸を合成する場合には、臭素化合物のみを用いても反応は進行し積極的に金属イオンを添加しなくても高収率でテレフタル酸を得ることが出来るが、トリメリット酸又はピロメリット酸を、2・4-ジメチルベンズアルデヒド又は2・4・5-トリメチルベンズアルデヒド又は芳香族カルボン酸から合成する場合には金属触媒を共存させることが必要である。

本発明に於て触媒として添加する臭素イオンの

量は水溶媒に対し0.5~1.2重量%、好ましくは0.5~6重量%である。また金属イオンの量は、臭素イオンと当量又は当量以下が望ましい。

本発明においては溶媒として水を用いる。水溶媒を用いることにより酸化による溶媒の燃焼によるロス等を生じることがなく好適である。溶媒の使用量に特に制限はないが、原料アルデヒド又はカルボン酸に対し同重量以上用いるのが好ましい。

又本発明においては上記の金属及び臭素化合物を触媒として使用すると共に反応器出口排ガス中の酸素濃度を3%以上に維持しつゝ反応させることが必要である。このような現象は芳香族ジカルボン酸の場合には認めることができず、排ガス中の酸素濃度3%以下で反応させても何らの問題も生じないが、本発明に基づきトリメリット酸又はピロメリット酸を製造する場合排ガス中の酸素濃度が3%以下になるとタール状物質が生成しトリメリット酸又はピロメリット酸の収率は低下する。酸素濃度が高い場合は特に障害はないが、酸素濃度10%を超えると爆発範囲に入るので8%以下に押えるのが好ましい。

本発明を実施するに際し、反応温度は180から280℃でありとくに210から260℃が好ましい。反応圧力は一般には水溶媒の蒸発及び凝縮還流操作により反応温度を一定に保つという過程で自動的に定まるが、外部からの熱交換の手段により反応圧力を一定の希望値に保つことも可能である。圧力範囲としては反応液を液相に保ち得る圧力範囲であれば特に制限はないが、通常10~70kg/cm²Gの範囲が利用される。

酸化剤としては酸素又は空気のいずれも使用し得るが空気の使用が経済的に有利である。

反応は回分式、半連続式、連続式のいずれの手段でも行なうことが出来るが、特に本発明の効果を發揮させるには、従来法で多段の反応器を必要としていた連続酸化法に適用するのが最も好適である。

実施例 1

還流冷却器、攪拌装置、加熱装置および原料送入口、ガス導入口、反応物排出口を有する内容積2ℓのジルコニウム製オートクレーブに水671g及び臭化マンガン(4水塩)38gを仕込む。ガス導入口から窒素を圧入し10kg/cm²Gに昇圧したのち、加熱装置で230℃まで昇温する。つ

いでガス導入口から空気を送入して窒素を空気に置換し、空気を吹込みながら、2・4・5-トリメチルベンズアルデヒド（純度99.5%）を260g/hの割合で1時間張込む。この間、反応圧力は4.3kg/cm²に又、排ガス中の酸素濃度は4~5%に保つた。2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドの張込みが終了してからも約10分間空気を吹込み続け排ガス中の酸素濃度が21%に回復したのち空気の吹込を中止し、反応器を冷却してから反応生成物を取出した。反応生成物はスラリー状になつており、これを固液分離したのち、固体分を冷水で洗浄し65℃で乾燥した。得られた固体は400gでピロメリット酸の2水和物であつた。この他反応母液及び洗浄液中にピロメリット酸の2水和物が20%存在しており、2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドからピロメリット酸のモル収率は82.5%であつた。

実施例 2

実施例1と同じ反応装置に、水671g、臭化マンガン（4水塩）19g及び臭化水素10gを仕込み、かつ、反応温度を240℃、反応圧力を5.3kg/cm²Gとする以外は、実施例1と同様にして2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドの酸化を半連続式に実施した。

得られたピロメリット酸2水和物は固体として390g、液中に20g、合計410gであり、2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドからのピロメリット酸モル収率は80.5%であつた。

比較例 1

実施例1と同じ反応装置に、水671g及び臭化水素20gを仕込んだのみでマンガン塩は加えずに反応温度230℃で反応を行なわせた。マンガン塩を加えた場合と異なり酸素の吸収速度は遅かつた。2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドの供給を終つてから10分間空気を通したのち冷却してオートクレーブから反応生成物を取り出したところ、タール状物質であり、ピロメリット酸の固体は得られなかつた。

実施例 3

実施例1と同じ反応装置に、水500g、臭化水素7g及び臭化マンガン（4水塩）15gを仕込む。窒素で加圧して昇温し、温度が230℃になつてからこの装置に2・4-ジメチルベンズアルデヒド（純度99.5%以上）を毎時250gの

割合で、又、触媒液（組成は反応器仕込液と同一）を毎時500gの割合で別々に供給する。2・4-ジメチルベンズアルデヒドの供給と同時に空気の送入を開始し反応器よりの排ガス中の酸素を3~4%に保つように流量を制御する。反応器中の液面を一定に保ちつゝ反応器より毎時約890gの反応生成物を抜取る。

反応生成物は冷却状態でスラリーとなり、これを沪別して固液分離し、毎時370gのトリメリツト酸を得る。これは原料として供給した2・4-ジメチルベンズアルデヒドの94.4%がトリメリツト酸に変化したことを意味する。

実施例 4

仕込液として、水670g、臭化水素10g及び臭化マンガン（4水塩）58g用いた以外は、実施例1と全く同様にして2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドの酸化を行なつた結果、原料の2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドに対し81モル%の収率でピロメリット酸を得た。

実施例 5

仕込液として水670g、臭化水素5g及び臭化第一セリウム（5水塩）31gを用いた以外は、実施例1と全く同様にして2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドの酸化を行なつた。

生成したピロメリットの収率は原料の2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドに対し82モル%であつた。

実施例 6

実施例3と同様の方法で、かつ同じ触媒組成で2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドの酸化反応を連続的に行なつた。即ち触媒液を毎時500g、2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドを毎時250gの割合で別々に反応器に供給し、反応器より毎時約960gの生成物を得た。

生成したピロメリット酸2水和物は平均して毎時402gであり、2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドの82.1モル%がピロメリット酸に転化した。

実施例 7

実施例1と同じ反応装置に仕込液として水670g、臭化水素2g及び臭化マンガン（4水塩）33gを仕込み、反応温度を230℃とし、かつ、2・4-ジメチルベンズアルデヒドを250g/hの割合で1時間張込み、排ガス中の

7

酸素濃度を3~4%に固定して空気酸化を行なつた。

生成したトリメリット酸は固体及び母液中に含有されているものを合せて372gであり、原料の2・4-ジメチルベンズアルデヒドからのモル収率は95%であつた。

比較例 2

実施例2と同じ触媒を用い、反応温度も240℃、反応圧力を53kg/cm²Gとして実施例2と同じく半連続的に2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドの酸化を行なつた。ただし、この場合、排ガス中の酸素濃度を1~2%に保つて酸化を行なつた。2・4・5-トリメチルベンズアルデヒドの供給を終つてのち、10分間空気を通し、冷却してオートクレープから反応生成物を取り出したところ、タール状物質が生成しており、刺激臭

8

がしてピロメリット酸の固体は得られなかつた。

比較例 3

実施例2と同じ触媒を用い、反応温度240℃、反応圧力53kg/cm²Gとして、実施例2の如く半連続的にp-トルアルデヒド(純度99.2%)の酸化を行なつた。ただし、p-トルアルデヒドは266g/hの割合で1時間供給し、かつ、排ガス中の酸素濃度は1~2%の範囲で酸化を行なつた。p-トルアルデヒドの供給が終つてから10分間空気を送入したのち、空気の送入を停止して、オートクレープを冷却後内容易を取出した。

生成物として、テレフタル酸350gを得た。これはモル収率95%に相当する。p-トルアルデヒドの酸化に於いては酸化時の排ガス中の酸素濃度を3%以下としても、テレフタル酸を収率よく合成することが出来る。